(19) 日本国特許厅(JP)

# (12)公開特許公報(A)

7/00

1/00

9/00

(11) 特許出願公開番号

特開2005-206702 (P2005-206702A)

(43) 公開日 平成17年8月4日(2005.8.4)

(51) Int.Cl. 7 FI

COSL 7/00 COSL

BSOC 1/00 BSOC

COSL 9/00 COSL

テーマコード (参考) 4J002

A

審査請求 未請求 請求項の数 3 〇L (全 9 頁)

(21) 出願番号 (22) 出願日 特願2004-14955 (P2004-14955) 平成16年1月22日 (2004,1,22)

(71) 出願人 000003148

東洋ゴム工業株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18

뮺

(74)代理人 100059225

弁理士 蔦田 璋子

(74)代理人 100076314

弁理士 蔦田 正人

(74)代理人 100112612

弁理士 中村 哲士

(74)代理人 100112623

弁理士 富田 克幸

(72)発明者 破田野 晴司

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18

号 東洋ゴム工業株式会社内

最終頁に続く

### (54) 【発明の名称】タイヤトレッド用ゴム組成物

### (57)【要約】

【課題】 耐摩耗性を向上させつつ、耐カット性、耐チッピング性、耐疲労性の改善と、 発熱性の悪化を防ぐことができるタイヤトレッド用ゴム組成物を提供する。

【解決手段】 ゴム成分として、天然ゴム及び/又はポリイソプレンゴム80~40重量部と、シスー1、4ーポリブタジエンゴム20~60重量部を含み、該シスー1、4ーポリブタジエンゴムをマトリックスとしてシンジオタクチックー1、2ーポリブタジエンが分散したポリブタジエンゴムを配合してなるゴム組成物であって、前記ゴム成分100重量部に対して平均粒径が0.02~0.1 $\mu$ mであるシンジオタクチックー1、2ーポリブタジエンを1~5重量部含有し、かつ、前記シスー1、4ーポリブタジエンゴムの5重量%トルエン溶液粘度(25℃)が0.7dPa・s以上であるもの。

#### 【特許請求の範囲】

#### 【請求項1】

ゴム成分として、天然ゴム及び/又はポリイソプレンゴム80~40重量部と、シスー 1、4-ポリブタジエンゴム20~60重量部を含むゴム組成物であって、

前記ゴム成分 100 重量部に対してシンジオタクチックー 1 、 2-ポリブタジェンを <math>1 ~ 5 重量部含有し、かつ、前記シスー 1 、 4-ポリブタジェンゴムの <math>5 重量% トルエン溶液粘度(25 ℃)が 0 . 7 d P a ・ s 以上であることを特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成物。

#### 【請求項2】

前記シスー1, 4 ーポリブタジエンゴムをマトリックスとして該マトリックス中に前記シンジオタクチックー1, 2 ーポリブタジエンが分散したポリブタジエンゴムを配合してなる請求項1記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

#### 【請求項3】

前記シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンの平均粒径が0.02~0.1μmであることを特徴とする請求項1又は2記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

### 【技術分野】

#### [0001]

本発明は、タイヤトレッド用ゴム組成物に関し、特にシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンを含有するタイヤトレッド用ゴム組成物に関するものである。

#### 【背景技術】

## [0002]

近年、トラックやバスなどの重車両用空気入りタイヤにおいては、トレッド部の耐摩耗性が重要になってきており、その向上を図るための1手法として、従来、シスー1,4-ポリブタジエンゴムを配合する手法がある。

### [0003]

しかしながら、シス-1,4-ポリブタジエンゴムを配合した場合、耐摩耗性は向上するものの、耐カット性、耐チッピング性、耐疲労性が低下し、また、トレッド部のブロック剛性の低下により発熱性の悪化(即ち、発熱しやすくなる)を招いてしまうという欠点がある。そのため、トレッド部の耐摩耗性を損なうことなく、耐カット性、耐チッピング性、耐疲労性、発熱性を改良することが要求される。

#### [0004]

従来より、シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンを配合して、耐カット性、低発熱性および耐摩耗性を改良する技術は知られているが(例えば、下記特許文献 1 参照)、耐摩耗性は依然として十分であるとはいえず、更なる改良が求められている。また、従来技術では、シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンの平均粒径が数十 $\mu$  m オーダーであり、分散性に劣ることから耐カット性、耐チッピング性、耐疲労性が著しく損なわれる場合があり、そのため、混練時や加硫時に融解させて分散させるようシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンの融点が 170  $\infty$  以下であることが必要であった。

## [0005]

なお、下記特許文献 2 ~ 4には、天然ゴムとシス-1, 4-ポリブタジエンゴムとの併用系において、シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンを配合してなるタイヤ用ゴム組成物が開示されているが、特許文献 2, 3 はタイヤのサイド部に使用されるものであり、また特許文献 4 はビードフィラーに使用されるものであって、いずれもタイヤトレッド部に関するものではない。

【特許文献1】特開平6-199103号公報。

【特許文献2】特開平7-62153号公報。

【特許文献3】特開平8-333483号公報。

【特許文献4】特開平8-311246号公報。

## 【発明の開示】

40

10

20

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### [0006]

本発明は、以上の点に鑑みてなされたものであり、耐摩耗性を向上させつつ、耐カット性、耐チッピング性、耐疲労性の改善と、発熱性の悪化を防ぐことができるタイヤトレッド用ゴム組成物を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

### [0007]

本発明に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、ゴム成分として、天然ゴム及び/又はポリイソプレンゴム 8 0 ~ 4 0 重量部と、シスー 1 , 4 ーポリブタジエンゴム 2 0 ~ 6 0 重量部を含むゴム組成物であって、前記ゴム成分 1 0 0 重量部に対してシンジオタクチックー 1 , 2 ーポリブタジエンを 1 ~ 5 重量部含有し、かつ、前記シスー 1 , 4 ーポリブタジエンゴムの 5 重量%トルエン溶液粘度(25℃)が 0 . 7 d Pa ・ s 以上であることを特徴とするものである。

#### [0008]

本発明に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、前記シスー1, 4ーポリブタジエンゴムをマトリックスとして該マトリックス中に前記シンジオタクチックー1, 2ーポリブタジエンが分散したポリブタジエンゴムを配合してなるものであることが好ましい。

#### [0009]

また、本発明に係るタイヤトレッド用ゴム組成物においては、前記シンジオタクチック -1,2-ポリブタジエンの平均粒径が0.02~0.1μmであることが好ましい。

#### 【発明の効果】

### [0010]

本発明によれば、天然ゴムとシスー1,4ーポリブタジエンゴムとの併用系において、シンジオタクチックー1,2ーポリブタジエンを所定量配合させるとともに、該シンジオタクチックー1,2ーポリブタジエンを分散させるマトリックスであるシスー1,4ーポリブタジエンゴムとして、5重量%トルエン溶液粘度(25%)が $0.7dPa\cdot s$ 以上であるリニアータイプのものを使用したことにより、耐摩耗性を損なうことなく、耐カット性、耐チッピング性および耐疲労性を改善することができるとともに、発熱性の悪化を防ぐことができる。

#### [0011]

そして、特に上記シンジオタクチックー1, 2-ポリブタジエンとして、平均粒径が0. 0  $2\sim0$ . 1  $\mu$  m である小粒径のものを用いることにより、1 8 0  $\infty$  以上の融点を持つシンジオタクチックー1, 2 -ポリブタジエンを用いた場合でも良好な分散性を確保することができ、耐カット性、耐チッピング性、耐疲労性の改善効果をより一層高めることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## [0012]

以下、本発明の実施に関連する事項について詳細に説明する。

## [0013]

本発明に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、ゴム成分として、天然ゴム及び/又はポリイソプレンゴムを80~40重量部と、シス-1、4-ポリブタジエンゴム(以下、シスBRという。)を20~60重量部を含むものである。該ゴム成分は、通常この2成分からなるが、本発明の効果を損なわない範囲内で、スチレンーブタジエンゴムなどの他のジエン系ゴムや、ジエン系ゴム以外のゴムを配合することもできる。なお、天然ゴムやポリイソプレンゴムとしては、タイヤトレッド用として一般的に使用されている任意の天然ゴム及びポリイソプレンゴムを用いることができる。

#### [0014]

本発明のゴム組成物は、上記ゴム成分100重量部に対して、シンジオタクチックー1 、2ーポリブタジエン(以下、SPBという。)を1~5重量部含有する。本発明のゴム 組成物において、該SPBは上記シスBRをマトリックスとして該マトリックス中に分散 10

20

30

40

10

30

40

50

しており、SPBの含有量が1重量部未満では、耐カット性、耐チッピング性、耐疲労性 の改善効果が不十分であり、また、5重量部を越えると耐摩耗性に劣ってしまう。

[0015]

上記SPBは、上記シスBRとは別の添加剤としてゴム組成物に配合することもできるが、好ましくは、上記シスBRとして、シスー1、4ーポリブタジエンのマトリックス中にSPBが分散したSPB分散ポリブタジエンゴムを用いることによりゴム組成物中に配合することである。上記シスBRは、このようなSPB分散ポリブタジエンゴムの単独使用でもよいが、SPB分散ポリブタジエンゴムとSPBを含有しないシスー1、4ーポリブタジエンゴムとを併用することもできる。

[0016]

SPB分散ポリブタジエンゴムを使用する場合、SPBを2~10重量%含有するSPB分散ポリブタジエンゴムを、上記ゴム成分100重量部に対して20~50重量部(但し、SPBを除くシスBRの量として)配合することが好ましい。SPBの含有率が2重量%未満では、耐カット性などの改善効果が不十分となりやすく、また10重量%を越えると、耐摩耗性を損なう場合がある。

[0017]

このようなSPB分散ポリブタジエンゴムは、例えば、まず1,3-ブタジエンをシス - 1 , 4 - 重合して高シスー 1 , 4 - ポリブタジエン(シスー 1 , 4 - 結合 9 5 %以上) とし、次いでその重合系にシンジオタクチックー1,2-重合触媒を投入して残余の1, 3-ブタジエンを1,2-重合させることにより製造することができる。より詳細には、 1,3-ブタジエンを溶剤に溶解させた原料溶液を、第一重合槽へ連続的に供給すると共 に、該第一重合槽へシスー1,4ー重合触媒と分子量調整剤を連続的に供給して、第一重 合槽で高シスー1,4ーポリブタジエンを重合する。次いで、この高シスー1,4-ポリ ブタジエンと1、3ーブタジエンが溶解した高粘度ポリマー溶液を第二重合槽へ連続的に 供給すると共に、該第二重合槽ヘシンジオタクチック-1,2-重合触媒を連続的に供給 してSPBを重合する。この第二重合槽では、高粘度ポリマー溶液を撹拌しているので、 SPB結晶は高せん断を受けながら生成する。そのため、SPBは小さな繊維状となって シスー1,4ーポリブタジエンマトリックス中に均一に分散する。その後、重合停止槽で 停止剤により触媒を失活させることにより、SPB分散ポリブタジエンゴムが得られる。 ここで、シスー1,4ー重合触媒としては、有機アルミニウムーコバルト化合物系触媒な どが挙げられ、シンジオタクチックー1、2-重合触媒としては、可溶性コバルトー有機 アルミニウム化合物-二硫化炭素系触媒などが挙げられる。

[0018]

なお、SPB分散ポリブタジエンゴムは、このほか、予め高シスー1,4ーポリブタジエンとSPBを別々に重合しておき、各々の重合溶液をブレンドすることにより製造したり、あるいはまた、高シスー1,4ーポリブタジエンゴムの重合溶液に固体状のSPBをブレンドすることにより製造することもできる。

[0019]

本発明のゴム組成物においては、上記シスBRとして、5重量%トルエン溶液粘度(25℃)が0.7dPa・s以上であるリニアータイプのシスー1,4ーポリブタジエンゴムを使用することを特徴とする。このようなリニアータイプのシスー1,4ーポリブタジエンゴムをマトリックスとして、これに少量のSPBを加えることにより、耐摩耗性と、耐カット性などとのバランスを改良でき、特に重車両用タイヤの耐摩耗性に優れるトレッド配合において耐カット性、耐チッピング性などの性能を向上することができる。上記トルエン溶液粘度が0.7dPa・s未満である非リニアータイプのシスー1,4ーポリブタジエンゴムを用いると、後記実施例に示すように耐摩耗性に劣る。ここで、上記トルエン溶液粘度は、試料ゴムをトルエンに5重量%溶液として溶解し、その溶液の25℃での粘度をキャノンフェンスケ型動粘度計により測定して得られるものであり、その値はポリマー鎖の分岐の度合いの尺度となるものであって、値が大きいほど分岐度が小さいこと、すなわち高リニアーであることを意味する。

10

20

30

40

50

[0020]

より詳細には、上記SPB分散ポリブタジエンゴムを使用する場合、そのマトリックスであるシスー1、4ーポリブタジエンゴムが上記トルエン溶液粘度の範囲内にあることが好ましい。また、上記SPB分散ポリブタジエンゴムとともにSPBを含有しないシスー1、4ーポリブタジエンゴムを併用する場合、双方のシスー1、4ーポリブタジエンゴムが上記トルエン溶液粘度の範囲内にあることが好ましい。

[0021]

本発明のゴム組成物に配合する上記SPBは、平均粒径が 0. 0 2 ~ 0. 1 μ m であることが好ましい。このような小粒径のSPBを用いることにより、180℃以上の融点を持つシンジオタクチックー1,2 - ポリブタジエンを用いた場合でも良好な分散性を確保することができ、耐カット性、耐チッピング性、耐疲労性の改善に寄与する。

[0022]

本発明のゴム組成物には、通常、充填剤としてカーボンブラック及び/又はシリカが配合される。これらの配合量は特に限定されないが、上記ゴム成分100重量部に対して、カーボンブラックが0~200重量部、シリカが0~100重量部であり、両者の合計量として20~200重量部であることが好ましい。なお、カーボンブラックとしては、特に限定しないが、ISAF、SAFクラスの耐摩耗性の高いものを使用することが好ましい。

[0023]

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物には、上記した各成分の他に、硫黄等の加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、亜鉛華、ステアリン酸、シランカップリング剤、軟化剤、加工助剤など、タイヤトレッド用ゴム組成物に一般に用いられている各種添加剤を配合することができる。

【実施例】

[0024]

以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0025]

(ゴム組成物の調製)

バンバリーミキサーを使用し、一般的方法に従って、下記表1に示す実施例1~4 および比較例1~7 のタイヤトレッド用ゴム組成物を調製した。表中の各配合剤は以下の通りである。なお、各ゴム組成物には、共通配合として、カーボンブラック(東海カーボン製N220)50重量部、ステアリン酸(日本油脂製)1重量部、老化防止剤(モンサント製6PPD)1重量部、亜鉛華(三井金属製亜鉛華1号)3重量部、ワックス(日本精鑞製)1重量部、硫黄(四国化成製)2重量部、加硫促進剤(三新化学製CBS)1重量部を配合した。

[0026]

- ・NR:天然ゴム(RSS3号)
- ・BR150B:宇部興産製シス-1, 4-ポリブタジエンゴム (5重量%トルエン溶液 粘度 (25℃) = 0.53dPa・s)
- ・BR150:宇部興産製シス-1, 4-ポリブタジエンゴム (5重量%トルエン溶液粘度 (25℃) = 0.68dPa・s)
- ・BR150L: 宇部興産製シスー1, 4ーポリブタジエンゴム(5重量%トルエン溶液粘度(25 $^{\circ}$ )=0.98dPa・s)。

[0027]

・SPB-BR-A~D:有機アルミニウムーコバルト化合物系触媒を用いて 1,3-ブタジエンを重合し、次いで、可溶性コバルトー有機アルミニウム化合物 - 二硫化炭素系触媒を加えて重合を完結することにより得られた SPB分散ポリブタジエンゴム。マトリックスであるシスー 1,4-ポリブタジエンゴムはいずれも上記 BR 150L (5重量%トルエン溶液粘度 (25 $^{\circ}$ )=0.98d Pa・s)であり、SPBの融点は 200 $^{\circ}$ 、SPBの平均粒径は基本単位として 0.02~0.1 $^{\circ}$ m、集合体として 0.3 $^{\circ}$ m。SP

Bの含有率がそれぞれ異なり、SPB-BR-Aは1.8重量%、SPB-BR-Bは3.2重量%、SPB-BR-Cは5.0重量%、SPB-BR-Dは9.9重量%。

#### [0028]

・VCR617: 宇部興産製SPB分散ポリブタジエンゴム(マトリックスであるシスー 1,4-ポリブタジエンゴムの5重量%トルエン溶液粘度(25 $^{\circ}$ C)=0.68dPa・s、SPB含有率=17.0重量%)。

### [0029]

#### (物性及び性能評価)

各ゴム組成物について、加硫成形により試験片を作製して、引張試験を実施し、300%モジュラス、破断強度、破断伸びを測定した。また、耐摩耗性、耐引裂抵抗性(耐力ット、チッピング性)、耐亀裂成長抵抗性(耐疲労性)、および発熱性を測定した。結果は、比較例1の測定値を100とした指数表示として、下記表1に示す(耐摩耗性、耐引裂抵抗性及び耐亀裂成長抵抗性は数値が大きいほど良好であることを意味し、発熱性は数値が小さいほど良好であることを意味する)。なお、各測定方法は以下の通りである。

### [0030]

- ・引張試験: JIS K6251準拠、ダンベル状3号形
- ・耐摩耗性: JIS K6264準拠、ランボーン。標準条件;スリップ率30%、負荷荷重40N、落砂量20g/min
- ・耐引裂抵抗性: JIS K6252準拠、クレセント形
- ・耐亀裂成長抵抗性:デマーチャ型屈曲亀裂試験、伸張率50%
- ・発熱性: J I S K 6 2 6 5 準拠、フレクソメータによる発熱温度。

20

【表1】

					比較例					寒	実施例	
i		1	2	3	4	5	9	7	1	2	3	4
	NR	22	100	22	55	55	55	55	55	55	55	55
	BR150B		_		45			-		1	1	1
	BR150			45	1	l		22.5				
⟨0	BR150L	45		ı	-	1		1			23.7	l
(	SPB-BR-A		-	-		45.8	l	1	١		l	
	SPB-BR-B			1				_	46.5	-		
CA	SPB-BR-C	1	1	1					1	47.4		1
铝	SPB-BR-D	1		1	1	I	1	1			23.7	49.9
)	VCR617	1		1	1		54.2	27.1			1	
S	S P B 含有量(重量部)	0	0	0	0	0.8	8.2	4.6	1.5	2.4	2.4	4.9
Ю Ю	300 %モジュラス	100	109	101	92	66	129	115	101	107	106	112
破略	破断強度	100	103	100	94	86	36	98	66	98	96	97
破略	破断伸び	100	97	100	97	86	86	92	86	98	96	98
型層	耐摩耗性	100	84	91	68	97	62	81	66	98	86	92
動	耐引裂抵抗性	100	173	108	133	96	85	96	110	119	131	115
耐量	耐亀裂成長抵抗性	100	220	11	69	91	106	103	120	164	156	181
発熱性	外生	100	68	66	112	98	92	96	96	98	94	90

10

20

30

40

## [0031]

表1に示すように、本発明に係る実施例1~4のゴム組成物であると、比較例1に対し、耐摩耗性を実質的に損なうことなく、耐引裂抵抗性及び耐亀裂成長抵抗性を改善することができ、しかも低発熱性であった。これに対し、ゴム成分として天然ゴム単独使用の比較例2では、耐摩耗性に劣っており。また、天然ゴムとともに併用するシスBRがリニアータイプでない比較例3及び4では、耐摩耗性、耐亀裂成長抵抗性が劣っていた。更に、

SPB分散ポリブタジエンゴムを配合したものでありながら、比較例5では、SPBの含有量が少なく十分な効果が発現しなかった。また、比較例6では、SPBの含有量が多すぎて、耐摩耗性が著しく劣っているとともに、耐引裂抵抗性も逆に低下していた。更に、比較例7では、SPBのマトリックスであるシスBRがリニアータイプでないため、耐摩耗性に劣っていた。

#### 【産業上の利用可能性】

## [0032]

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、トラックやバスなどの重車両用空気入りタイヤのトレッド部として好適に利用されるが、これに限らず、乗用車用ラジアルタイヤのトレッド部など、各種空気入りタイヤのトレッド部として利用することができる。

## フロントページの続き

(72)発明者 宮坂 孝

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内

(72) 発明者 宇野 仁

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内 Fターム(参考) 4J002 AC01W AC03X AC06W FD010 GN01